

THERMOPLASTIC ELASTOMER RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP7330982
Publication date: 1995-12-19
Inventor: YAMAGUCHI MASAYUKI; SUZUKI KENICHI
Applicant: TOSOH CORP
Classification:
- international: C08J3/24; C08L23/08; C08L23/10; C08L25/08;
C08J3/24; C08L23/00; C08L25/00; (IPC1-7):
C08L23/10; C08L23/08; C08L25/08
- european:
Application number: JP19940122825 19940603
Priority number(s): JP19940122825 19940603

Report a data error here

Abstract of JP7330982

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in compression set by mixing a polypropylene resin with an ethylene/alpha-olefin copolymer rubber and an ethylene/styrene/alpha-olefin copolymer.
CONSTITUTION: This resin composition is excellent in compression set and comprises a polypropylene resin (A), an ethylene/alpha-olefin copolymer rubber (B), and an ethylene/styrene/alpha-olefin copolymer (C). It is desirable in order to attain excellent mechanical properties that the composition has a content of component C of 0.01-30mol%, the olefin is 1-butene, and the content of 1-butene is 45mol% or that the alpha-olefin is a 5C or higher alpha-olefin and the content of the alpha-olefin is 30mol%. It is desirable that component A is contained in an amount of 1000 pts.wt. and component C is contained in an amount of 3-100 pts.wt., both per 100 pts.wt. component B.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-330982

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C C			
23/08	L C D			
25/08	L D S			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-122825

(22) 出願日 平成6年(1994)6月3日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 山口 政之

三重県四日市市別名3-10-3

(72) 発明者 鈴木 謙一

三重県四日市市別名3-5-1

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー樹脂組成物及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 耐圧縮永久歪特性に優れた熱可塑性エラストマー樹脂組成物及びその製造法を提供する。

【構成】 ポリプロピレン系樹脂(1)、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)及びエチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)からなる熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン系樹脂(1)、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)及びエチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)からなることを特徴とする熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項2】 エチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)のスチレン含量が0.01モル%以上30モル%以下であり、かつ α -オレフィンが1-ブテンであるとともに、1-ブテン含量が45モル%以上であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項3】 エチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)のスチレン含量が0.01モル%以上30モル%以下であり、かつ α -オレフィンが炭素数5以上のものであるとともに、 α -オレフィン含量が30モル%以上であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項4】 ポリプロピレン系樹脂(1)の熔融時に剪断力下、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の架橋を行う工程を含むことを特徴とする請求項1～請求項3に記載の熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐圧縮永久歪特性に優れた熱可塑性エラストマー樹脂組成物及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、主にポリプロピレンとエチレン-プロピレン系ゴムからなるものが広く知られているが、そのほかにも架橋ゴム成分をアクリロニトリル-ブタジエンゴムとするもの、ブチルゴムとするもの、さらには天然ゴムとするものなどがあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、いずれの複合材料も耐圧縮永久歪特性が優れず、架橋ゴム分野への代替が進んでいないのが現状である。

【0004】本発明は上記した問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は耐圧縮永久歪特性に優れた熱可塑性エラストマー樹脂組成物及びその製造法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述のような現状に鑑み鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、ポリプロピレン系樹脂(1)、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)及びエチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)からなる熱可塑性エラストマー樹脂組成物並びにその製造法である。

【0006】以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

【0007】本発明は、ポリプロピレン系樹脂(1)、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)及びエチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)からなる熱可塑性エラストマー樹脂組成物である。

【0008】本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂(1)としては、例えば、ポリプロピレンホモポリマー、プロピレン/エチレンブロック共重合体、プロピレン/エチレンランダム共重合体、プロピレン/エチレン/1-ブテンランダム共重合体等が挙げられる。これらのポリマーのうち共重合体のエチレンや1-ブテン含量は特に限定するものではないが、得られる組成物の耐熱性の維持のため、エチレンと1-ブテンの総量が20モル%未満であることが好ましい。また、これらのポリプロピレン系樹脂は1種又は2種以上を混合して用いても構わない。

【0009】本発明で用いられるエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)は、エチレンと α -オレフィンを共重合体したものである。

【0010】エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコデセン等があげられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。なかでも、入手の容易さからプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が好ましい。この α -オレフィン含量は、得られる組成物の柔軟性や耐寒性の維持のため、20モル%以上80モル%以下であることが好ましい。

【0011】また、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)には、第3成分として非共役ジエン成分が共重合されていることが架橋性向上の観点から好ましい。この非共役ジエンとしては、例えば、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、2,5-ノルボナジエン、1,6-シクロオクタジエン、2-エチレン-2,5-ノルボナジエン、2-イソプロベニル-2,5-ノルボナジエン、ジシクロペンタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、トリシクロペンタジエン等があげられる。

【0012】本発明で用いられるエチレン/スチレン/ α -オレフィン系共重合体(3)はエチレン、スチレン及び α -オレフィンの共重合体である。

【0013】エチレン/スチレン/ α -オレフィン系共重合体(3)に用いられる α -オレフィンとしては特に限定するものではないが、得られる組成物の機械特性向上の観点から炭素数4以上のものが好ましく、例えば、炭素数4以上の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコデセン等があげられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。なかでも、入手の容易さから1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が好ましい。

【0014】なお、 α -オレフィンとして1-ブテンのみを用いる場合には、ポリプロピレン系樹脂(1)との相溶性を維持することで、得られる組成物を機械特性に優れたものにするため、その含量は45モル%以上であることが好ましい。また、炭素数が5以上の α -オレフィンを使用する場合には、ポリプロピレン系樹脂(1)との相溶性を維持することで、得られる組成物を機械特性に優れたものにするため、 α -オレフィン含量は30モル%以上であることが好ましい。ここに、炭素数が5以上の α -オレフィンとは、例えば、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等があげられる。

【0015】さらに、エチレン/スチレン/ α -オレフィン系共重合体(3)のスチレン含量は特に限定するものではないが、0.01モル%以上30モル%以下であることが好ましい。これにより、ポリプロピレン系樹脂(1)との相溶性が良好となると共に得られる組成物の表面粘着性が低下する。

【0016】本発明において用いられるエチレン/スチレン/ α -オレフィン系共重合体(3)の分子量は特に限定するものではないが、共重合体の取扱いの容易性、有効な架橋の容易取得のため、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した数平均分子量がポリエチレン換算で5000~100万であることが好ましく、さらに、1万~60万が好ましい。

【0017】以上に述べたエチレン/スチレン/ α -オレフィン系共重合体(3)の製造方法は特に限定するものではなく、例えば、チタン系触媒、バナジウム系触媒又はメタロセン系の触媒など種々の触媒を用いて製造することができる。

【0018】本発明である熱可塑性エラストマー樹脂組成物は、上記に掲げるポリプロピレン系樹脂(1)、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)及びエチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)からなるものであり、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)が架橋しているものである。

【0019】ここに、ポリプロピレン系樹脂(1)、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)及びエチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)の配合割合は特に限定するものではない。

【0020】なお、ポリプロピレン系樹脂(1)とエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の配合割合は、得られる組成物の成形加工性の維持と、組成物の表面硬度の維持によるゴムのな性質の維持のため、ポリプロピレン系樹脂(1)はエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)100重量部に対して3重量部以上100重量部以下が好ましく、さらに5重量部以上50重量部以下が好ましい。

【0021】また、エチレン/スチレン/ α -オレフィン系共重合体(3)とエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の配合割合は、得られる組成物にエラストマー的性質を付与するためと表面のべた付き防止のため、エチレン/スチレン/ α -オレフィン系共重合体(3)はエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)100重量部に対して3重量部以上100重量部以下が好ましく、さらに5重量部以上50重量部以下が好ましい。

【0022】本発明の熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法としては特に限定するものではないが、物性向上の観点から、ポリプロピレン系樹脂(1)の熔融時に剪断力下、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の架橋を行う工程を含むことが好ましい。また、加工性向上の点から本発明の組成物の製造においてエチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)をエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の架橋終了後に添加することが好ましい。

【0023】また、本発明の樹脂組成物の製造方法におけるエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の架橋方法は特に限定するものではないが、硫黄架橋及び/又はパーオキサイド架橋を行うことによって架橋時間の短縮が可能であるため好んで用いられる。

【0024】パーオキサイド架橋に用いることができる架橋剤としては、例えば、*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシーイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、クメンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、ジ-イソプロピルベンゼンパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサ-2,5-ジパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイド

ド、1, 1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2'-ビス(1-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン等があげられ、これらは単独又は混合して使用される。また、硫黄架橋と併用して用いることも可能である。

【0025】硫黄架橋、パーオキサイド架橋のいずれであっても架橋剤の添加量は本発明で用いるエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)100重量部あたり

0.1~10重量部が好ましい。0.1重量部未満では架橋が十分には行われないおそれがあり、10重量部を

越えると得られる組成物に臭気が残ることがある。

【0026】また、エチレン/ α -オレフィン共重合体

ゴム(2)の架橋の際に上記架橋剤と共に架橋促進剤を

併用すると架橋速度が向上するため好ましい。この架橋

促進剤としては、例えば、N, N-ジフェニルグアニジン、N, N-ジ-*o*-トリルグアニジン、N, N-*o*-

トリルグアニジン等のグアニジン誘導体；N, N-ジブチルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、ジラウリ

ルチオ尿素、2-メルカプトイミダゾリン、トリメチル

チオ尿素、テトラメチルチオ尿素等のチオ尿素；ジブチ

ルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸ナ

トリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛等のキサント

ゲル酸塩；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチ

ルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン

酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-

ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジ

チオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナ

トリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジ

ブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオ

カルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸テリリウ

ム、ピベリジニウムペンタメチレンジチオカルバメー

ト、ピベコリンピベコリジメチルジチオカルバメー

ト、ジメチルジチオカルバミン酸鉄等のジチオカルバミン酸

塩；ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアニ

リン、ブチルアルデヒドアニリン等のアルデヒドアンモ

ニア系化合物；メルカプトベンゾチアゾール、メルカプ

トベンゾチアゾールナトリウム塩、ジベンゾチアジルス

ルフィド、2-(4-モルフォリノジチオ)ベンゾチ

アゾール、2-(2, 4-ジニトロフェニル)メルカプ

トベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物；テトラメ

チルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムモ

ノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テ

トラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラ

ムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスル

フィド等のチウラムサルファイド；メルカプトベンゾチ

アゾール、ジベンゾチアジルスルフィド等の2-メル

カプトベンゾチアゾール亜鉛等のチアゾール系化合物；

N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェン

アミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-1-ブチルベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド化合物等があげられる。これらの架橋促進剤は単独で用いても2種以上を

組み合わせて用いてもよい。
【0027】架橋促進剤を用いる場合のその使用量は、得られる組成物の成形加工性の維持のため、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)100重量部当たり10重量部以下が好ましく、さらに5重量部以下が好ま

しい。
【0028】また、亜鉛華、活性亜鉛華、表面処理亜鉛華、炭酸亜鉛、リサーチ及び酸化マグネシウムなどに代表される架橋促進剤及び分散剤を併用することも可能である。

【0029】さらに、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の架橋の際に共架橋剤を使用すると架橋効果が向上するので有効である。この共架橋剤としては、例えば、P・キノンジオキシム、P・Pジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N'-4-ジニトロソアニリン、ジニトロソベンゼン、ラウリルメタアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、ジアリールフマレート、ジアリールフタレート、テトラアリールオキシエタン、トリアリールシアヌレート、アリールメタアクリレート、マレイミド、フェニールマレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、無水マレイン酸、イタコン酸、ジビニルベンゼン、ジアリールメラミン、ジフェニルグアニジン、ジビニルアジベート、ビニールトルエン、1, 2-ポリブタジエン、液状スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ジペンタメチレンチウラムベンタスルフィド、メルカプトベンゾチアゾール、硫黄等があげられ、これらのうち1種又は2種以上が必要に応じて使用される。

【0030】共架橋剤を用いる場合のその使用量は、得られる組成物の成形加工性の維持のため、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)100重量部当たり10重量部以下が好ましく、さらに5重量部以下が好ま

しい。
【0031】本発明である樹脂組成物には成形加工性、柔軟性を向上する目的で軟化剤を添加してもよい。軟化剤としては、例えば、パラフィン系軟化剤、ナフテン系軟化剤、アロマ系軟化剤、アスファルト、ワセリン、オゾケライト、ポリエチレンワックス等があげられるがこれらの1種又は2種以上が用いられる。そしてこの添加量は軟化剤のブリード防止のためエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)100重量部に対して100重量部以下であることが好ましい。特に、この添加量を3重量部以上100重量部以下、さらには5重量部以上6

0重量部以下とすることにより得られる組成物に優れた成形加工性が付与される。

【0032】また、本発明である樹脂組成物には無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、ニトロソ化合物等に代表されるスコーチ防止剤、クマロン樹脂、テルペン樹脂、石油系炭化水素化合物、ロジン誘導体等に代表される粘着付与剤を必要に応じて添加できる。さらに、必要に応じて炭酸カルシウム、マイカ、タルク、シリカ、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、パイロフェライト、ベントナイト、セリサナイト、ゼオライト、ネフェリンシナイト、アタパルジャイト、ウォラストナイト、フェライト、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、三酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化鉄、二硫化モリブデン、カーボンブラック、石膏、石英などの無機充填剤や補強剤さらには有機、無機顔料を配合することもできる。また、離型剤、アンチブロッキング剤、スリッパ剤、帯電防止剤、滑剤、耐熱安定剤、光安定剤、UV吸収剤、耐候性安定剤、発泡剤、消泡剤、防錆剤、防霉剤、結晶化剤、透明化剤、イオントラップ剤、難燃剤、難燃助剤等を必要に応じて添加しても良い。

【0033】さらに、本発明の組成物を他の樹脂へブレンドすることも可能である。この場合、第3成分として本発明の組成物と他の樹脂との相溶化剤を併用することも可能である。特に本発明の組成物に低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンをブレンドすると押出し成形性が向上するため好ましく用いられる。

【0034】本発明の熱可塑性エラストマー樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂(1)の熔融時に剪断力を与えてエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の架橋を行う工程を含む方法により製造することが好ましい。この方法は動的架橋と呼ばれる手法であるが、この方法を用いることによって本発明の組成物の力学特性は飛躍的に向上する。なお、このとき用いる装置については特に限定するものではなく、ロール、バンパリーミキサー、ニーダー等のバッチ式混練機やスクリュウ押出し機、ローター型連続混練機等の連続混練機等を単独又は組み合わせて用いられる。

【0035】本発明で用いられるエチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)はポリプロピレン系樹脂(1)と共に本発明の組成物のマトリクスとなり、これまで問題とされてきた耐圧縮永久歪、永久伸び、柔軟性の改良に大きな役割を果たす。また、引張り試験における応力-歪曲線も従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーは比較的小さな歪の領域で大きな応力を示したのに対して本発明の樹脂組成物はあまり大きな応力値を示さず、より架橋ゴムの性質を示す。しかし、本発明の組成物の製造に際して架橋条件がきつくとエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の架橋と共にエチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)まで架橋する

おそれが生じ、得られる組成物の成形加工性が低下すると共に物性も低下してしまう。そこでエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)に優先的に架橋を生じせしめる目的でエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム

(2)として非共役ジエン成分を共重合したものをを用いることが好ましい。また、上記した理由と同様の理由から本発明の組成物の製造においてエチレン/スチレン/ α -オレフィン共重合体(3)をエチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の架橋終了後に添加することも好ましい。

【0036】また、エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム(2)の架橋度によって本発明の組成物は未架橋分がほとんど無い完全架橋型と未架橋分が存在する部分架橋型に大別されるが、本発明においてはこれらに関して限定するものではなく、いずれの場合も良好な物性を発現する。

【0037】このように、前述した方法で得られた本発明の組成物は補強用充填剤、無機充填剤等と配合されて射出成形、押出成形、インフレーション成形、カレンダー成形により各種成形品、フィルム、シート、チューブ等に成形することが可能である。

【0038】

【実施例】以下に、本発明について実施例をあげて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】合成例1 エチレン/スチレン/1-ブテン共重合体の合成

5リットルのオートクレーブにトルエン750mlおよびスチレン150ml、1-ブテンを600mlを加え、エチレンを16kg/cm²になるように導入した。次に、別の反応容器にトルエン10ml、メチルアルミノキサン5mmol、公知の方法により合成した(ジメチル(1-ブチルアミド)(テトラメチル η 5-シクロペンタジエニル)シラン)ジクロライドチタン5 μ molを加え、この混合溶液を20分間攪拌した後、オートクレーブに導入し、重合を開始した。この重合は、エチレン圧を16kg/cm²に保ち、90℃で20分間行った。

【0040】重合終了後、多量のエタノールによりポリマーを洗浄し、60℃で12時間減圧乾燥を行った。その結果、スチレン含量2mol%、1-ブテン含量47mol%のエチレン/スチレン/1-ブテン共重合体を32g得た。この共重合体は数平均分子量30000、Mw/Mn=1.9であった。

【0041】合成例2 エチレン/スチレン/1-ヘキセン共重合体の合成

2リットルのオートクレーブにトルエン250mlおよびスチレン50ml、1-ヘキセンを300mlを加え、エチレンを16kg/cm²になるように導入した。次に、別の反応容器にトルエン10ml、メチルアルミノキサン5mmol、公知の方法により合成した

(ジメチル(1-ブチルアミド)(テトラメチル- η 5-シクロペンタジエニル)シラン)ジクロライドチタン $5\mu\text{mol}$ を加え、この混合溶液を20分間攪拌した後、オートクレーブに導入し、重合を開始した。この重合は、エチレン圧を $16\text{kg}/\text{cm}^2$ に保ち、 90°C で30分間行った。

【0042】重合終了後、多量のエタノールによりポリマーを洗浄し、 60°C で12時間減圧乾燥を行った。その結果、スチレン含量 $2\text{mol}\%$ 、1-ヘキセン含量 $34\text{mol}\%$ のエチレン/スチレン/1-ヘキセン共重合体を 30g 得た。この共重合体は数平均分子量 5400 、 $M_w/M_n=2.0$ であった。

【0043】実施例1

非共役ジエンを共重合成分とするエチレン/プロピレン共重合ゴム(JSREP51、日本合成ゴム(株)社製)100重量部、ポリプロピレン系樹脂(東ソーポリプロJ5100A、東ソー(株)社製)17.5重量部、鉱物油系軟化剤(ダイアナプロセスオイルPW-380、出光興産(株)社製)35重量部、熱安定剤(2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、大内新興化学工業(株)社製)2重量部、架橋剤(パーヘキシ25B-40、日本油脂(株)社製)2重量部及び共架橋剤(サンエステル(商標)TMP、三新化学工業(株)社製)1重量部を内容積 100cc 、温度 180°C のブラベンダーミキサーに投入し、回転数 140rpm で5分間混練した。こうして得られた材料に合成例1で合成したエチレン/スチレン/1-ブテン共重合体を17.5重量部を加え、表面温度が 180°C に設定されたロール成形機にて5分間混練した。

【0044】得られたロールシートをJISK6301に従い圧縮永久歪用のサンプルにプレス成形し、目的の組成物を得、圧縮永久歪の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

	圧縮永久歪(%)
実施例1	20
実施例2	22
実施例3	21
実施例4	20
比較例1	30

【0046】実施例2

非共役ジエンを共重合成分とするエチレン/プロピレン共重合ゴム(JSREP51、日本合成ゴム(株)社製)100重量部、ポリプロピレン系樹脂(東ソーポリプロJ5100A、東ソー(株)社製)17.5重量部、鉱物油系軟化剤(ダイアナプロセスオイルPW-380、出光興産(株)社製)35重量部、熱安定剤(2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、大内新興化学工業(株)社製)2重量部、架橋剤(パーヘキシ25B-40、日本油脂(株)社製)2重量部、共架橋剤(サンエステル(商標)TMP、三新化学工業(株)社製)1重量部を内容積 100cc 、温度 180°C のブラベンダーミキサーに投入し、回転数 140rpm で5分間混練した。こうして得られた材料に合成例2で合成したエチレン/スチレン/1-ヘキセン共重合体を17.5重量部を加え、表面温度が 180°C に設定されたロール成形機にて5分間混練した。

【0047】得られたロールシートをJISK6301に従い圧縮永久歪用のサンプルにプレス成形し、目的の組成物を得、圧縮永久歪の測定を行った。その結果を表1にあわせて示す。

【0048】実施例3

直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(ニボロン(商標)-LF20、東ソー(株)社製)を5重量部ポリプロピレン系樹脂と混合して新たに添加した以外は実施例2と同様の方法で目的の組成物を得、圧縮永久歪の測定を行った。その結果を表1にあわせて示す。

【0049】実施例4

実施例1で用いたポリプロピレン系樹脂の代わりに、エチレン/プロピレン共重合体樹脂(東ソーポリプロJ6080A、東ソー(株)社製)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、目的の組成物を得、圧縮永久歪の測定を行った。その結果を表1にあわせて示す。

【0050】比較例1

ポリプロピレン系樹脂を35重量部としエチレン/スチレン/1-ブテン共重合体を用いなかった以外は実施例1と同様の方法で組成物を得、圧縮永久歪の測定を行った。その結果を表1にあわせて示す。

【0051】<圧縮永久歪の測定>JISK6301に従って、温度 70°C 、処理時間22時間として測定を行った。

【0052】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明における熱可塑性エラストマー樹脂組成物は耐圧縮永久歪特性に優れた材料となる。